

10/538869

18 MAR 2004

WIPO

PCT

PCT/JP03/16662

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

29.01.04

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年12月27日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-379025  
[ST. 10/C]: [JP2002-379025]

出 願 人  
Applicant(s): 日本油脂株式会社

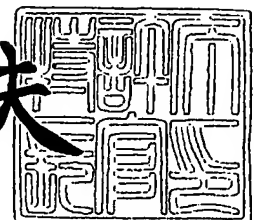
CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3016404

【書類名】 特許願

【整理番号】 10514021

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 23/16

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県知多郡美浜町美浜緑苑 3 丁目 1 6 番地の 3

    【氏名】 渡辺 恭成

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県常滑市檜原字長曾 9 番地の 5 0

    【氏名】 岡田 博

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県知多郡武豊町向陽 1 丁目 3 1 番地の 2

    【氏名】 中村 知之

【特許出願人】

    【識別番号】 000004341

    【氏名又は名称】 日本油脂株式会社

    【代表者】 中嶋 洋平

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 002370

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体をヒドロペルオキシ基を有する過酸化物の存在下に加熱処理する水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の製造方法であって、前記過酸化物をエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体100重量部に対して0.1～20重量部の割合で混合し、加熱処理する温度を前記過酸化物の10時間半減期温度～1分間半減期温度とすることを特徴とする水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の製造方法。

【請求項2】 エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体をヒドロペルオキシ基を有する過酸化物及び1分間半減期温度が195℃以下のラジカル発生剤の存在下に加熱処理する水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の製造方法であって、前記過酸化物をエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体100重量部に対して0.1～20重量部、及び前記ラジカル発生剤を前記過酸化物のヒドロペルオキシ基1モルに対してラジカル発生官能基の基準で1モル以下の割合で混合し、加熱処理する温度を前記ラジカル発生剤の10時間半減期温度～220℃とすることを特徴とする水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の製造方法。

【請求項3】 ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物がt-ブチルヒドロペルオキシド、t-アミルヒドロペルオキシド、t-ヘキシルヒドロペルオキシド、t-オクチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド又はジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシドのいずれかであることを特徴とする請求項1又は2に記載の水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の製造方法。

【請求項4】 混合が混練状態で行われる請求項1～3のいずれか1項に記載の水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の製造方法により得られる水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体であって、水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体1kgあたり0.001～1モルの水酸基を有し、かつ100℃でのムーニー粘度(M<sub>L1+4</sub>)が10～250である水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重

合体。

【請求項6】 請求項5に記載の水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体並び、熱可塑性樹脂、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、滑剤、難燃化剤及び着色剤からなる群から選択される少なくとも1種以上を含有する水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、原料となるエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体に対する架橋反応や減成反応を伴わずに、簡便に効率よく製造可能な水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の製造方法、及び塗装性や接着性に優れる水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】

エチレン-プロピレン共重合体（以下、EPMと略記）やエチレン-プロピレン-非共役ジエン三元共重合体（以下、EPDMと略記）に代表されるエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体は、各種成形性、機械的物性、耐水性、耐候性、耐熱性、耐薬品性等に優れるため、自動車部品、家電製品、事務機器など多くの分野において用いられている。

またエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体と、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂とをブレンドした熱可塑性エラストマーは、物性ならびにリサイクル性に優れることから、自動車用途を中心に近年注目を集めている。

【0003】

しかし、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体や前記熱可塑性エラストマーは分子内に極性官能基を有していないため、他の物質との親和性に乏しく、塗装性や接着性等が著しく劣るという欠点を有している。

そのため、極性官能基である水酸基をエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の骨格中に導入して前記欠点を補う試み、即ち、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重

合体を水酸基変性する試みが種々検討された。

例えば、EPDMに対して、過酸化水素等を用いて二重結合をエポキシ化した後、加水分解する方法が開示された（例えば、特許文献1参照）。

また、2-ヒドロキシエチルメタクリレートのような水酸基を有するビニル単量体をラジカル発生剤の存在下でEPMとポリプロピレンの混合物にグラフト化させる方法が提案された（例えば、特許文献2参照）。

#### 【0004】

##### 【特許文献1】

特開平9-241448号公報（第7頁）

#### 【0005】

##### 【特許文献2】

特開平3-258845号公報（第4～5頁）

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献1に記載の方法は、二段階の工程であることに加えて、EPDMを溶解させるためにトルエン等の有機溶媒を多量に使用する必要があり、煩雑かつ経済的に不利であった。さらに、二重結合を有さないエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体には適用できないという本質的な問題点があった。

また、特許文献2に記載の方法は、樹脂の架橋反応や減成反応を伴うために、樹脂の加工性や物性が損なわれてしまう問題があった。また、ビニル単量体の単独重合が起ったり、水酸基が結合したエステル部分が加水分解等で消失したりするため、水酸基を効率よく導入することが困難であった。

#### 【0007】

この発明は、上記従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。

本発明の目的は、原料となるエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体に対する架橋反応や減成反応を伴わずに、簡便に効率よく製造可能な水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の製造方法、及び塗装性や接着性に優れる水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体を提供することである。

#### 【0008】

**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体に特定の過酸化物を混合して加熱処理することにより、効率よく水酸化反応を進行させて水酸基を導入でき、塗装性や接着性に優れている水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体が見出され、本発明を完成した。

**【0009】**

即ち、第1の発明は、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体をヒドロペルオキシ基を有する過酸化物の存在下に加熱処理する水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の製造方法であって、前記過酸化物をエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体100重量部に対して0.1～20重量部の割合で混合し、加熱処理する温度を前記過酸化物の10時間半減期温度～1分間半減期温度とすることを特徴とする水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の製造方法である。

第2の発明は、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体をヒドロペルオキシ基を有する過酸化物及び1分間半減期温度が195℃以下のラジカル発生剤の存在下に加熱処理する水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の製造方法であって、前記過酸化物をエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体100重量部に対して0.1～20重量部、及び前記ラジカル発生剤を前記過酸化物のヒドロペルオキシ基1モルに対してラジカル発生官能基の基準で1モル以下の割合で混合し、加熱処理する温度を前記ラジカル発生剤の10時間半減期温度～220℃とすることを特徴とする水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の製造方法である。

**【0010】**

第3の発明は、ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物がt-ブチルヒドロペルオキシド、t-アミルヒドロペルオキシド、t-ヘキシルヒドロペルオキシド、t-オクチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド又はジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシドのいずれかであることを特徴とする第1の発明又は第2の発明の水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の製造方法である。

## 【0011】

第4の発明は、混合が混練状態で行われる第1～3の発明のいずれかの水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の製造方法である。

第5の発明は、第1～4の発明のいずれかの水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の製造方法により得られる水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体であって、水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体1kgあたり0.001～1モルの水酸基を有し、かつ100℃でのムーニー粘度（ML<sub>1+4</sub>）が10～250である水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体である。

第6の発明は、第5の発明の水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体並び、熱可塑性樹脂、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、滑剤、難燃化剤及び着色剤からなる群から選択される少なくとも1種以上を含有する水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物である。

## 【0012】

## 【発明の実施の形態】

以下に、この発明の実施形態について詳細に説明する。

本発明は、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体をヒドロペルオキシ基を有する過酸化物の存在下に加熱処理する水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の製造方法である。

## 【0013】

本発明において使用されるエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体は、エチレン- $\alpha$ -オレフィンの共重合体およびエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエンの共重合体である。

$\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、2-メチルブテン-1、3-メチルブテン-1、ヘキセン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、3,3-ジメチルブテン-1、ヘプテン-1、メチルヘキセン-1、ジメチルペンテン-1、トリメチルブテン-1、エチルペンテン-1、オクテン-1、メチルペンテン-1、ジメチルヘキセン-1、トリメチルペンテン-1、エチルヘキセン-1、メチルエチルペンテン-1、ジエチルブ

テン-1、プロピルペンテン-1、デセン-1、メチルノネン-1、ジメチルオクテン-1、トリメチルヘプテン-1、エチルオクテン-1、メチルエチルヘプテン-1、ジエチルヘキセン-1、ドデセン-1、テトラデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1、エイコサン-1等の、炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンが挙げられ、これらは単独または2種以上の組み合わせで使用される。

これらの中で好ましいのは、プロピレンである。

#### 【0014】

また、非共役ジエンとしては、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、5-メチル-2, 5-ノルボナジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-(1-ブテニル)-2-ノルボルネン、シクロオクタジエン、ビニルシクロヘキセン、1, 5, 9-シクロドデカトリエン、6-メチル-4, 7, 8, 9-テトラヒドロインデン、2, 2'-ジシクロペンテニル、トランス-1, 2-ジビニルシクロブタン、2-メチル1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン、3, 6-ジメチル-1, 7-オクタジエン、4, 5-ジメチル-1, 7-オクタジエン、1, 4, 7-オクタトリエン、5-メチル-1, 8-ノナジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネンサン等が挙げられる。これらは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

#### 【0015】

これら非共役ジエンの中で好ましいのは、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1, 9-デカジエンであり、特に好ましくは5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエンである。

このようなエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の中では、水酸基が効率よく導入できる点からエチレン-プロピレン共重合体及びエチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体が好ましい。

#### 【0016】

またエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体中の各成分の使用割合は、特に限定



されないが、各成分の重量分率（エチレン／ $\alpha$ -オレフィン／非共役ジエンの順に表示、単位：重量％）が、0.2～0.8／0.2～0.8／0～0.2であるものは、架橋反応や減成反応が起る割合が小さくなる点から好ましい。

#### 【0017】

本発明において使用されるヒドロペルオキシ基を有する過酸化物は化学構造式で表すと分子中にOOH基を有する過酸化物であり、例えば、過酸化水素；メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、メチルシクロヘキサノンペルオキシド等のケトンペルオキシド；*t*-ブチルヒドロペルオキシド、*t*-アミルヒドロペルオキシド、*t*-ヘキシルヒドロペルオキシド、*t*-オクチルヒドロペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジヒドロペルオキシヘキサン、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンモノヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンジヒドロペルオキシド、パラメンタンヒドロペルオキシド、ピナンヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド；過安息香酸、メタクロロ過安息香酸等の有機過酸等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用される。

#### 【0018】

これらの中で、ヒドロペルオキシドが好ましく、特に*t*-ブチルヒドロペルオキシド、*t*-アミルヒドロペルオキシド、*t*-ヘキシルヒドロペルオキシド、*t*-オクチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシドは水酸基の導入効率が高くなる点で好ましい。

#### 【0019】

上述のヒドロペルオキシ基を有する過酸化物の使用量は、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体100重量部に対して、通常0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の範囲である。ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物の使用量が0.1重量部未満の場合には、水酸基の導入量が少なくなるため、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の改質効果が不十分となり、一方、ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物の使用量が20重量部を超える場合には、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の架橋や減成反応が起こりやすくなる傾向にある。

上述のヒドロペルオキシ基を有する過酸化物は、純品形態の他にトルエン、ク

メン、水等の溶媒や、シリカ等の不活性固体で希釈した状態で使用することができる。

### 【0020】

本発明において、上述のヒドロペルオキシ基を有する過酸化物と、1分間半減期温度が195℃以下、好ましくは90～190℃のラジカル発生剤とを併用することにより、加熱処理温度を低くできる利点がある。1分間半減期温度とは、1分間でラジカル発生剤の初期濃度が半分の濃度になる温度であり、ベンゼン等の希薄溶液中で求めることができる。

### 【0021】

1分間半減期温度が195℃以下のラジカル発生剤の具体例としては、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジ-*t*-アミルペルオキシド、ジ-*t*-ヘキシルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、*t*-アミルクミルペルオキシド、*t*-ヘキシルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、 $\alpha$ ， $\alpha'$ -ビス（*t*-ブチルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼン、2，5-ジメチル-2，5-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）ヘキサン等のジアルキルペルオキシド；*n*-ブチル-4，4-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）バレレート、2，2-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）ブタン、1，1-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン、1，1-ビス（*t*-ヘキシルペルオキシ）シクロヘキサン、1，1-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサン、1，1-ビス（*t*-ヘキシルペルオキシ）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサン、1，1-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）-2-メチルシクロヘキサン、2，2-ビス（4，4-ジ-*t*-ブチルペルオキシシクロヘキシル）プロパン等のペルオキシケタール；*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、*t*-アミルペルオキシベンゾエート、*t*-ヘキシルペルオキシベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシアセテート、2，5-ジメチル-2，5-ビス（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン、2，5-ジメチル-2，5-ビス（*m*-トリルペルオキシ）ヘキサン、*t*-ブチルペルオキシラウレート、*t*-ブチルペルオキシ-3，3，5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシマレイックアシッド、*t*-ブチルペルオキシイソブチレート、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシル

ペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシピバレート、t-ヘキシルペルオキシピバレート、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、t-ヘキシルペルオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、クミルペルオキシネオデカノエート等のペルオキシエステル；t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-アミルペルオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、t-アミルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネート等のペルオキシモノカーボネート；ベンゾイルペルオキシド、4-メチルベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド等のジアルキルペルオキシド；ビス(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ビス(2-エトキシエチル)ペルオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、ジsec-ブチルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート等のペルオキシジカーボネート；2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノカンカーボニトリル)、2-(t-ブチルアゾ)-2-メチルブタンニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用される。

### 【0022】

これらラジカル発生剤のうち、有機過酸化物が好ましく、特にラジカル発生効率がよくかつ水素引抜き能の高いジ-t-ブチルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサ

ン、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、ベンゾイルペルオキシド、4-メチルベンゾイルペルオキシド、ビス(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ-*sec*-ブチルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネートが好ましい。

### 【0023】

上述のラジカル発生剤の使用量は、ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物のヒドロペルオキシ基1モルに対してラジカル発生官能基の基準で1モル以下であり、好ましくは0.8モル以下である。1モルを超えるとエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の架橋反応や減成反応が起りやすくなる傾向にある。

なお、ここでラジカル発生官能基とは、ラジカル発生剤が有機過酸化物の場合はペルオキシ結合を示し、またアゾ化合物の場合はアゾ結合を示す。

### 【0024】

本発明において各成分を混合する方法は、特に限定されず、公知の全ての方法が含まれる。

その具体例としては、例えば、ヘンシェルミキサーのような物理的に混合する装置を使用する手段や、溶媒、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等の飽和脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロメタン、メチレンクロライド等のハロゲン化炭化水素を使用して溶液状態にする手段や、ロール、ニーダー、バンバリーミキサー、押出機等を用いて混練する手段が挙げられる。

これらの中では、経済性、均一混合性、ならびに溶媒への水酸基導入等の溶媒が関与する副反応が回避できる点から、混練して混合物を調製する方法が好ましい。

### 【0025】

加熱処理する方法は特に限定されないが、例えば、溶融混練装置や加熱プレス

を利用して行われる。

溶融混練装置の場合には、一軸あるいは二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等の混練する手段と加熱手段とを組み合わせた装置が挙げられる。

なお、その際、加熱する時期としては混合と加熱処理を同時に行なう場合や、混練後に加熱処理する場合等、適宜行うことが可能である。

#### 【0026】

加熱処理する温度は、ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物のみを使用する場合は、ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物の10時間半減期温度～1分間半減期温度が好ましく、より好ましくは、140～250℃である。

10時間半減期温度とは、10時間で過酸化物やラジカル発生剤の初期濃度が半分の濃度になる温度であり、ベンゼン等の希薄溶液中で求めることができる。

加熱温度が10時間半減期温度より低いときでは、ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物の分解速度が遅いため、水酸基の導入効率が低くなる傾向にあり、一方、加熱温度が1分間半減期温度より高いときエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体が分解する場合がある。

#### 【0027】

また、ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物と1分間半減期温度が195℃以下のラジカル発生剤を併用する場合の加熱処理する温度は、1分間半減期温度が195℃以下のラジカル発生剤の10時間半減期温度～220℃であり、好ましくは、50～200℃である。加熱温度が10時間半減期温度より低いときではラジカル発生剤のラジカル発生速度が遅いため、水酸基の導入効率が低くなる傾向にあり、また、220℃より高い場合もラジカル発生剤が急激に分解するため水酸基の導入効率が低くなる傾向にある。

#### 【0028】

本発明において、用途に応じて所望の性能を付与させるため、本発明の目的を損なわない範囲で、熱可塑性樹脂、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、滑剤、難燃化剤、着色剤からなる群から選択される少なくとも1種以上を添加して水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物を製造することができる。

。その添加量は、通常、50重量%以下であることが好ましい。

#### 【0029】

熱可塑性樹脂としては、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンが挙げられる。

#### 【0030】

充填剤としては、珪藻土、ケイ石粉末等の天然ケイ酸；無水ケイ酸、含水ケイ酸等の合成ケイ酸（ホワイトカーボンまたはシリカ）；タルク、ハードクレー、ソフトクレー、焼成クレー、ろう石クレー、セリサイト等の天然ケイ酸塩；重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、ジブサイド、バイヤライト、ペーマイト、ジアスポア等の各種金属塩；極微細活性化炭酸カルシウム、カーボンブラック等が挙げられる。

#### 【0031】

酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、2-*t*-ブチル-4-メトキシフェノール、3-*t*-ブチル-4-メトキシフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、ステアリル- $\beta$ -（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール）、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、4, 4'-チオビス-（6-*t*-ブチル-*o*-クレゾール）、2, 2'-チオビス-（6-*t*-ブチル-4-メチルフェノール）、4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、3, 9-ビス〔1, 1-ジメチル-2-〔 $\beta$ -（3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕エチル〕2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、1, 1, 3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル）ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス-〔メチレン-3-（3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン、ビス〔3, 3'-ビス-（4'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチルフェニル）ブチリックアシッド〕グリコールエス

テル、1, 3, 5-トリス (3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル) -S-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H) トリオン、2, 4-ビス (オクチルチオ) -6-(4-ヒドロキシ-3, 5'-ジ-*t*-ブチルアニリノ) -1, 3, 5-トリアジン、*d*- $\alpha$ -トコフェロール ( $\alpha$ -ビタミンE) 等のフェノール系酸化防止剤；フェニル $\beta$ -ナフチルアミン、 $\alpha$ -ナフチルアミン、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、フェノチアジン等のアミン系酸化防止剤；ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート等のイオウ系酸化防止剤；トリフェニルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ (トリデシル) -1, 1, 3-トリス (2-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ブタンジホスファイト等のリン系酸化防止剤等が挙げられる。

#### 【0032】

光安定剤としては、フェニルサリチラート、*p*-オクチルサリチラート等のサリチル酸系安定剤；2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系安定剤；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-*n*-オクチルオキシフェニル) ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系安定剤；レゾルシノールモノベンゾアート等が挙げられる。

#### 【0033】

可塑剤としては、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル等のフタル酸エステル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル等の脂肪族二塩基酸エステル、リン酸トリブチル等のリン酸エステル等が挙げられる。

#### 【0034】

滑剤としては、流動パラフィン等の炭化水素系、ステアリン酸等の脂肪酸系、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド系、ステアリン酸ブチル等のエステル系、ステアリルアルコール等のアルコール系等の化合物または混合物、金属石鹸等を挙げることができる。

#### 【0035】

着色剤としては、カーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、べんがら、群青、紺青、アゾ顔料、ニトロソ顔料、レーキ顔料、フタロシアニン顔料等が挙げられる。

#### 【0036】

難燃剤としては、塩素化パラフィン、塩素化ポリエチレン、テトラブロモビスフェノールA、デカブロモジフェニルオキサイド等のハロゲン系難燃剤およびそれらと三酸化アンチモンの併用；トリスクロロエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート等のリン酸エステル系難燃剤；水酸化マグネシウム等の無機系難燃剤等が挙げられる。

#### 【0037】

本発明の製造方法で得られる水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体において、導入される水酸基の量は、水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体1kgあたり、0.001~1モルが好ましく、より好ましくは0.005~1モルである。また、粘度は、100℃でのムーニー粘度(M<sub>L1+4</sub>)で10~250が好ましく、より好ましくは15~200である。

この水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体は、そのまま使用してもよいが、用途や目的とする物性に応じて、架橋反応させたり、異種のポリマーと混合させたり、混合しながら架橋させて使用される。例えば、ポリプロピレンやポリエチレンのようなポリオレフィンと混合又は混合しながら架橋することにより、自動車部品や電気部品等に利用できる。

#### 【0038】

##### (作用)

本発明において、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体に水酸基が導入されるメカニズムは以下のように推定される。ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物は、加熱によりその一部がラジカル分解して、水素引抜き活性な酸素中心ラジカルを発生する。それらは、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体から水素を引抜き、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体のラジカルが生成する。エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体のラジカルがヒドロペルオキシ基を有する過酸化物の過酸



化結合を攻撃することにより、すなわち誘発分解を起こすことにより、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体に水酸基が導入される。つまり、ラジカル反応により、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の水素原子がヒドロペルオキシ基を有する過酸化物の水酸基で置換されると考えられる。誘発分解の際には、水素引き活性なラジカルの発生を伴うために、連鎖的に反応が進行すると考えられる。

1分間半減期温度が195℃以下のラジカル発生剤を併用することにより、連鎖開始反応の温度を下げるできるので、より低い温度で水酸基を導入したい場合はそのような併用が好ましい。

#### 【0039】

##### 【実施例】

次に、実施例および比較例を挙げて、この発明をさらに具体的に説明する。なお、各例中の部、%は特に断らない限り重量部および重量%を示す。また、各例中の略号は以下の化合物を示す。

TBHP: t-ブチルヒドロペルオキシド (日本油脂 (株) 製、商品名: パーブチルH-69、純度: 69%、10時間半減期温度: 167℃、1分間半減期温度: 261℃)

CHP: クメンヒドロペルオキシド (日本油脂 (株) 製、商品名: パークミルH-80、純度: 80%、10時間半減期温度: 158℃、1分間半減期温度: 254℃)

パーヘキサ3M: 1, 1-ビス (t-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルヘキサシ (日本油脂 (株) 製、商品名: パーヘキサ3M、純度: 90%、10時間半減期温度: 90℃、1分間半減期温度: 149℃)

#### 【0040】

EPM: エチレン-プロピレン共重合体 (JSR (株) 製、商品名: JSR EP11、ムーニー粘度 $ML_{1+4}$  (100℃): 40)

EPDM: エチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体 (JSR (株) 製、商品名: JSR EP21、ムーニー粘度 $ML_{1+4}$  (100℃): 38)

PP: ポリプロピレン (出光石油化学 (株) 製、商品名: J-5066HP)

## 【0041】

(水酸基導入量の測定方法)

加熱フラスコにキシレン 20 cc、加熱処理したポリマーサンプル 0.5 g、無水酢酸 0.4 g、ジメチルアミノピリジン 0.2 g を入れた後、攪拌下、約 30 分間、加熱還流させて、サンプルの溶解およびアセチル化処理をした。

次に、キシレン溶液を多量のメタノールに入れてポリマーを再沈殿させた。再沈殿したポリマーを再び熱キシレンに溶解後、メタノールに投じて再沈殿させた。再沈殿ポリマーを乾燥した後、フィルム化して、赤外吸収スペクトル (IR) を測定した。水酸基がエステル化されたことに由来する  $1740\text{ cm}^{-1}$  のシグナルを定量することにより、ポリマーへの水酸基導入量を求めた。

## 【0042】

## 実施例 1

ロール混練機を用いて EPM 100 部に TBHP 2.6 部を添加し、これを混練した。得られた組成物をプレス機を用いて、 $200^{\circ}\text{C}$ 、30 分間加熱処理した。

次に、加熱処理物について、 $100^{\circ}\text{C}$  でムーニー粘度を測定した。また加熱処理物の一部を採取して、水酸基導入量を求めた。結果を表 1 に示す。

## 【0043】

## 実施例 2 ~ 4

実施例 1 において過酸化物の種類と添加量を表 1 の通りに代えた他は、実施例 1 に準じて実施した。結果を表 1 に示す。

## 【0044】

## 比較例 1

実施例 1 において TBHP を添加しない他は実施例 1 に準じて実施した。結果を表 1 に示す。

## 【0045】

## 比較例 2

実施例 1 において TBHP の代りに 3M1.7 部を使用した他は実施例 1 に準じて実施した。結果を表 1 に示す。

【0046】

【表1】

表 1

		過酸化化物		ムーニー粘度 ML <sub>1+4</sub> (100℃)	水酸基導入量 (mol/kg)
		種類	添加量 (部)		
実施例	1	TBHP	2.6	35	0.031
	2	TBHP	1.3	37	0.022
	3	CHP	1.9	38	0.024
	4	CHP	3.8	32	0.031
比較例	1	—	—	38	0
	2	3M	1.7	測定不可	—

【0047】

(注) 表中、添加量はEPM100重量部に対する重量部を示す。

なお、ムーニー粘度の測定不可は、加熱処理物が架橋物となりムーニー粘度が測定できなかったことを示す。

【0048】

表1の結果より、ヒドロペルオキシ基を有する過酸化化物以外の過酸化化物を使用した場合(比較例2)は、架橋反応が著しく進行したが、本発明のヒドロペルオキシ基を有する特定の過酸化化物を使用した場合(実施例1～4)は、過酸化化物を添加しない場合(比較例1)とムーニー粘度の値がほとんど変わらず、水酸基が効果的に導入されていることがわかった。すなわち、架橋反応や減成反応がほとんど起こることなく水酸基が導入できることがわかった。

【0049】

#### 実施例 5

ロール混練機を用いてEPDM100部にTBHP2.6部と3M1.7部を添加し、これを混練した。得られた組成物をプレス機を用いて、140℃、30分間加熱処理した。

次に、加熱処理物について、100℃でムーニー粘度を測定した。また加熱処

理物の一部を採取して、水酸基導入量を求めた。結果を表2に示す。

# 【0050】

実施例6～8

実施例5において過酸化物の添加量又は過酸化物の種類と添加量を表2の通りに代えた他は、実施例5に準じて実施した。結果を表2に示す。

# 【0051】

比較例3

実施例5においてTBHPおよび3Mを添加しない他は実施例5に準じて実施した。結果を表2に示す。

# 【0052】

比較例4

実施例5においてTBHPと3Mの添加量を表2の通りに代えた他は実施例5に準じて実施した。結果を表2に示す。

# 【0053】

【表2】

表2

		過酸化物およびラジカル発生剤			ムーニー 粘度 ML <sub>1+4</sub> (100℃)	水酸基導入量 (mol/kg)
		種類	添加量 (部)	添加 モル比		
実施例	5	TBHP 3M	2.6 1.7	1 0.51	36	0.027
	6	TBHP 3M	3.9 1.7	1 0.34	37	0.038
	7	CHP 3M	3.8 0.4	1 0.12	30	0.026
	8	CHP 3M	3.8 1.7	1 0.51	40	0.109
比較例	3	—	—	—	35	0
	4	TBHP 3M	2.6 5.0	1 1.49	測定不可	—

# 【0054】

(注) 表中、添加量はEPDM100重量部に対する重量部を示す。

なお、添加モル比はペルオキシ結合のモル比を示し、ムーニー粘度の測定不可は

加熱処理物が架橋物となりムーニー粘度が測定できなかったことを示す。

#### 【0055】

表2の結果より、本発明のヒドロペルオキシ基を有する過酸化物と1分間半減期温度が195℃以下のラジカル発生剤を特定範囲のモル比で使用することにより（実施例5～8）、過酸化物を添加しない場合（比較例3）とムーニー粘度の値がほとんど変わらず、水酸基が効果的に導入されていることがわかった。すなわち、架橋反応や減成反応がほとんど起こることなく水酸基が導入できることがわかった。

1分間半減期温度が195℃以下のラジカル発生剤の添加量がヒドロペルオキシ基を有する過酸化物のヒドロペルオキシ基1モルに対してラジカル発生官能基の基準で1モルを超える場合は、架橋反応が著しく進行した（比較例4）。

#### 【0056】

##### 実施例9

PP50部、実施例1で得られた水酸基変性EPR（EPR-1）50部、イルガノックス1010（酸化防止剤）0.1部をバンパリーミキサーを用いて、回転数100rpm、170℃の条件で10分間混練した。混練物を180℃でプレス成形して平板状の試験片を得た。試験片の表面をトリクロロエタンで払拭後、二液型ウレタン塗料（日本油脂BASFコーティングス（株）製、商品名：ハイウレタンNo. 5000）を膜厚が60ミクロン程度になるように塗装して、120℃×20分間の条件で焼き付けて乾燥させた。さらに、室温で一昼夜放置した後、形成した塗膜に縦1mm、横1mmの碁盤目を100個刻み、セロハンテープを粘着させた後、セロハンテープを引き剥がした結果、碁盤目塗膜の剥離は認められなかった。

#### 【0057】

##### 比較例5

実施例9において、EPR-1の代りに未変性のEPRを使用した他は、実施例9に準じて実施した結果、全ての碁盤目塗膜が剥離した。

#### 【0058】

##### 実施例10

実施例 9 において水酸基変性 E P R の代りに実施例 5 で得られた水酸基変性 E P D M (E P D M-5) を用いた他は実施例 9 に準じて実施した結果、基盤目塗膜の剥離は認められなかった。

#### 【0059】

##### 比較例 6

実施例 10 において、E P D M-5 の代りに未変性の E P D M を使用した他は、実施例 10 に準じて実施した結果、全ての基盤目塗膜が剥離した。

#### 【0060】

実施例 9 と比較例 5 の結果の比較より、本発明の水酸基変性 E P R を含有するポリプロピレン系樹脂組成物は、良好な塗膜密着性を示すことがわかった。

実施例 10 と比較例 6 の結果の比較より、本発明の水酸基変性 E P D M を含有するポリプロピレン系樹脂組成物は、良好な塗膜密着性を示すことがわかった。

#### 【0061】

##### 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明の方法により、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の架橋反応や減成反応を抑制しながら、簡便に効率よく水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体を製造することができる。

また、本発明の水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は、塗装性や接着性に優れている。

従って、本発明の産業上の利用価値は極めて大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 原料となるエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体に対する架橋反応や減成反応を伴わずに、簡便に効率よく製造可能な水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の製造方法、及び塗装性や接着性に優れる水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体を提供すること。

【解決手段】 エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体をヒドロペルオキシ基を有する過酸化物の存在下に加熱処理する水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の製造方法であって、前記過酸化物をエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体100重量部に対して0.1～20重量部の割合で混合し、加熱処理する温度を前記過酸化物の10時間半減期温度～1分間半減期温度とすることを特徴とする水酸基変性エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-379025
受付番号	50201982119
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 1月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年12月27日
-------	-------------

次頁無



特願 2 0 0 2 - 3 7 9 0 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 3 4 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 1 1 月 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都渋谷区恵比寿四丁目 2 0 番 3 号

氏 名

日本油脂株式会社